



⑬ BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑩ **DE 195 45 231 A 1**

⑤① Int. Cl.⁶:
C25 D 5/18
C 25 D 3/38
H 05 K 3/18
// H05K 3/42

⑳ Aktenzeichen: 195 45 231.3
㉔ Anmeldetag: 21. 11. 95
㉕ Offenlegungstag: 22. 5. 97

DE 195 45 231 A 1

㉑ Anmelder:
Atotech Deutschland GmbH, 10553 Berlin, DE
㉒ Vertreter:
Patentanwälte Effert, Bressel und Kollegen, 12489
Berlin

㉓ Erfinder:
Meyer, Heinrich, Dr., 14109 Berlin, DE; Dahms,
Wolfgang, 13437 Berlin, DE; Kretschmer, Stefan,
12353 Berlin, DE

㉔ Entgegenhaltungen:

DE	33 07 748 C2
DE	27 39 427 C2
DE	43 44 387 A1
DD	2 61 613 A1
DD	2 15 58 9B5
EP	01 29 338 B1
EP	03 56 516 A1
WO	89 07 162 A1

Pulse-Plating, Eugen Lenze Verlag, 1986, S.26;
Metal Finishing, April 1991, S.21-27;

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

㉕ Verfahren zur elektrolytischen Abscheidung von Metallschichten

㉖ Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur elektrolytischen Abscheidung von Metallschichten, insbesondere Kupferschichten, bestimmter physikalisch-mechanischer Eigenschaften mit gleichmäßiger Schichtdicke.
Nach bekannten Verfahren unter Verwendung löslicher Anoden und bei Anwendung von Gleichstrom ist auf komplex geformten Werkstücken nur eine ungleichmäßige Metallschichtverteilung erreichbar. Unter Verwendung von unlöslichen Anoden kann zwar das Problem beseitigt werden, daß sich die geometrischen Verhältnisse während des Abscheidungsprozesses durch Auflösung der Anoden kontinuierlich verändert. Jedoch werden zumindest aus gealterten Abscheidebädern keine Metallschichten mit ausreichend guten physikalisch-mechanischen Eigenschaften abgeschieden.

Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren werden die genannten Probleme unter Verwendung unlöslicher Anoden dadurch beseitigt, daß ein Pulsstrom- oder Pulsspannungsverfahren anstelle des üblichen Gleichstromverfahrens angewendet wird.

DE 195 45 231 A 1

Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur elektrolytischen Abscheidung von Metallschichten, insbesondere Kupferschichten, bestimmter physikalisch-mechanischer Eigenschaften mit gleichmäßiger Schichtdicke.

5 Um bestimmte physikalisch-mechanische Eigenschaften von Metallschichten, die elektrolytisch abgeschieden werden, zu erreichen, müssen der Abscheidelösung bestimmte Additivverbindungen in geringen Mengen zugegeben werden. Hierbei handelt es sich vorwiegend um organische Stoffe, die sich auf die Glanzbildung, Einebnung, Gleichmäßigkeit der Abscheidung auf großen Flächen, Vermeidung der sogenannten Anbrennungen, d. h. Abscheidung grobkristalliner Schichten, sowie die Bildung von Metallschichten mit hoher Bruchelongation und

10 Zugfestigkeit auswirken. Nachteilig ist hierbei, daß diese Stoffe bei der Abscheidung in der Regel zersetzt werden, so daß sie während des Betriebes ergänzt werden müssen. Allerdings ist die Einhaltung konstanter Bedingungen unter Produktionsbedingungen meist sehr schwierig, da die Stoffe selbst nur in sehr geringen Konzentrationen in den Abscheidelösungen enthalten sind, ferner meist auch eine komplizierte Mischung mehrerer derartiger Stoffe zum Erreichen bestimmter Schichteigenschaften benötigt werden und schließlich sich bei der Zersetzung auch Abbauprodukte bilden, die sich ebenfalls auf die Metallschichteigenschaften auswirken. Daher ist eine analytische Erfassung der Additivverbindungen nicht nur sehr schwierig, sondern reicht in der Regel auch nicht zur vollständigen Beschreibung des Zustandes des Abscheidebades aus, so daß analytische Verfahren zur Kontrolle des Bades nur bedingt

20 brauchbar sind. Ferner wird gefordert, bei der Beschichtung von komplex geformten Werkstücken, beispielsweise von Leiterplatten mit sehr feinen Bohrungen, eine möglichst gleichmäßige Metallschichtdicke an allen Stellen des Werkstückes zu erreichen. Mit geeigneten Abscheidebädern mit optimierter Zusammensetzung ist es möglich, auch an Orten mit geringer Stromdichte die geforderte Metallschichtdicke problemlos zu erreichen. Allerdings beeinflussen die genannten Additivverbindungen die Metallstreuung nur unwesentlich.

25 Bei der Metallisierung von großen ebenen Werkstücken, wie beispielsweise Leiterplatten mit großen Abmessungen, ist es in der Regel zudem sehr schwierig, eine gleichmäßige Beschichtung an allen Orten der Oberfläche zu erreichen. Dies liegt daran, daß die Schichtdickenverteilung von dem Abstand der dem Werkstück gegenüberliegenden Anoden abhängt, so daß sich der Anoden/Kathoden-Abstand bei den üblicherweise verwendeten löslichen Anoden, die aus dem abzuscheidenden Metall bestehen, durch diese Auflösung kontinuierlich ändert und eine gleichmäßige Metallschichtverteilung wegen der sich zeitlich verändernden geometrischen Verhältnisse

30 beim elektrolytischen Abscheiden nicht erreichbar ist. Aus diesem Grunde wurde vorgeschlagen, anstelle der löslichen Anoden dimensionsstabile, unlösliche Anoden einzusetzen, um dadurch zeitlich einen konstanten Abstand zwischen den Anoden und den Werkstücken einstellen zu können. Die Anoden sind in ihrer geometrischen Form dem Galvanisiergut problemlos anpaßbar und verändern im Gegensatz zu löslichen Anoden ihre geometrischen Abmessungen praktisch nicht. Dadurch bleibt

35 der die Schichtdickenverteilung an der Oberfläche des Galvanisiergutes beeinflussende Abstand zwischen Anode und Kathode konstant. Allerdings hat sich herausgestellt, daß hierbei an den Anoden korrosive Gase entstehen, beispielsweise aus den in schwefelsauren Kupferbädern üblicherweise enthaltenen Chloriden Chlor und ferner Sauerstoff, die wiederum die Additivverbindungen zersetzen. Außerdem muß die Konzentration der abzuscheidenden Metallionen durch Zugabe geeigneter Verbindungen aufrechterhalten werden. Dies führt zwangsläufig zu Schwankungen beim Betrieb, so daß im Ergebnis keine konstanten Betriebsbedingungen eingehalten werden können. Außerdem werden durch Zugabe von Metallsalzen auch unerwünschte Stoffe zur Abscheidelösung zugegeben, beispielsweise die Anionen der Metallsalze, die sich dort anreichern und zum kontinuierlichen Anstieg der

45 Dichte der Lösung führen. Um eine konstante Betriebsweise zu erreichen, wurde daher vorgeschlagen, die abzuscheidenden Metallionen nicht in Form von Metallsalzen zur Abscheidelösung zuzugeben, sondern durch Vermittlung eines Redoxsystems aus Metallteilen, die sich in der Abscheidelösung auflösen, zu bilden.

In der deutschen Patentschrift DD 2 15 589 B5 ist hierzu beispielsweise ein Verfahren zur elektrolytischen Metallabscheidung bei Verwendung unlöslicher Metallanoden beschrieben, bei dem zur Abscheidelösung reversibel elektrochemisch umsetzbare Stoffe als Zusätze gegeben werden, die durch Zwangskonvektion mit der Abscheidelösung an die Anoden einer Abscheidevorrichtung transportiert, dort durch den Elektrolysestrom elektrochemisch umgesetzt, nach ihrem Umsatz mittels Zwangskonvektion von den Anoden weg und in einen Regenerierraum geleitet, im Regenerierraum an in ihm befindlichem Regenerierungsmetall bei gleichzeitiger

55 außenstromloser Metallauflösung des Regenerierungsmetalls in ihren Ausgangszustand elektrochemisch umgesetzt und in diesem Ausgangszustand wieder mittels Zwangskonvektion der Abscheidevorrichtung zugeführt werden. Mit diesem Verfahren werden die angegebenen Nachteile bei Verwendung unlöslicher Anoden vermieden. Anstelle der korrosiven Gase werden die der Abscheidelösung zugegebenen Stoffe an der Anode oxidiert, so daß die Anoden nicht angegriffen werden. In der Druckschrift DD 2 61 613 A1 wird ein Verfahren zur elektrolytischen Kupferabscheidung aus sauren Elektrolyten mit dimensionsstabiler Anode unter Verwendung bestimmter organischer Additivverbindungen zur Erzeugung von Kupferschichten mit definierten physikalisch-mechanischen Eigenschaften beschrieben, wobei bei der Abscheideelektrolyt auch die bereits vorgenannten elektrochemisch reversibel umsetzbaren Zusatzstoffe enthält. Es hat sich herausgestellt, daß die Qualität der aus derartigen Abscheidelösungen niedergeschlagenen Metallschicht n zunächst zwar d n Anforderung n entspricht, namentlich hinsichtlich der physikalisch-mechanischen Eigenschaft n, nach längerer Abscheidungszeit jedoch Schichten mit minderer Qualität erhalten werden, selbst wenn die Stoffe, deren Konzentration durch Verbrauch beim Abscheiden verringert war, in der Abscheidelösung ergänzt werden. Aus gealterten Abscheidelösungen werden nur noch wenig duktile Kupferüberzüge

erhalten, so daß derartige Schichten auf Leiterplatten im Bereich der Bohrlöcher zerreißen, wenn diese einem Lötshocktest unterworfen werden. Außerdem verändert sich dann die Metallschichtoberfläche nachteilig, indem sie matt und rauh wird.

In DE 43 44 387 A1 ist ein Verfahren beschrieben, mit dem die genannte Zersetzung der Additive verringert wird und außerdem der Wirkungsgrad der Abscheidung dadurch erhöht wird, daß die an der Anode gebildeten oxidierten Verbindungen des Redoxsystems durch geeignete Maßnahmen nicht an die Kathode gelangen, so daß die Rückreaktion zu den reduzierten Verbindungen nicht in der Galvanisierzelle stattfindet. Hierzu wird die Konzentration der oxidierten Verbindungen in unmittelbarer Nähe der Kathode minimiert, indem die Abscheidung mit hoher Strömungsgeschwindigkeit an die Anoden geströmt, von dort mit hoher Geschwindigkeit zu einem Metallionen-Generator überführt, anschließend direkt an die Kathode und danach durch eine Umlenkung der Strömungsrichtung wieder zu den Anoden geleitet wird.

Mit den genannten Maßnahmen war es jedoch nicht möglich, auch eine ausreichend gleichmäßige Verteilung der Metallschichtdicke an komplex geformten Werkstücken zu erreichen, beispielsweise an Leiterplatten mit sehr feinen Bohrungen. Nachteilig war insbesondere auch, daß durch die zugegebenen Verbindungen des Redoxsystems die ohnehin bereits geringe Metallstreuung in den Bohrungen von Leiterplatten noch verschlechtert wurde.

Hierzu sind in der Literatur verschiedene Lösungsmöglichkeiten vorgeschlagen worden, die jedoch sämtlich nicht zu insgesamt befriedigenden Lösungen geführt haben.

In DE 27 39 427 C2 wird ein Verfahren zur gleichmäßigen Beschichtung von profilierten Werkstücken beschrieben, welche enge Vertiefungen von relativ zur Breite großer Tiefe aufweisen. Hierzu werden die Vertiefungen in der Oberfläche des Werkstückes sehr intensiv mit Elektrolytlösung angeströmt und gleichzeitig eine elektrische Folge von Impulsen von 1 µsec bis 50 µsec Dauer mit dazwischen liegenden wesentlich größeren Pausen zur elektrolytischen Behandlung an das Werkstück angelegt. Dieses Verfahren ist jedoch sehr aufwendig, da eine gezielte Anströmung von Profilierungen in Werkstückoberflächen zumindest für die Massenproduktion nicht möglich ist oder einen sehr hohen apparativen Anpassungsaufwand erfordert.

In WO-89/07162 A1 ist ein elektrochemisches Verfahren zur Abscheidung von Metallen beschrieben, vorzugsweise von Kupfer aus einem schwefelsauren Kupferelektrolyten mit organischen Additivverbindungen zur Verbesserung der physikalisch-mechanischen Eigenschaften, auf Werkstücken, beispielsweise Leiterplatten. Hierzu wird Wechselstrom mit unterschiedlichen langen kathodischen und anodischen Pulsen angewendet. Es wird eine Vergleichmäßigung der Schichtdicken auf komplex geformten Werkstücken, wie beispielsweise Leiterplatten, erreicht. Hinweise darauf, wie das Problem bewältigt werden kann, unterschiedliche Schichtdicken durch Veränderung der geometrischen Verhältnisse in der elektrolytischen Zelle, beispielsweise durch Auflösung der Anoden, zu vermeiden, werden nicht gegeben.

Bei der Wiederholung der dort beschriebenen Versuche, konnte eine verbesserte Metallstreuung in feinen Bohrlöchern von Leiterplatten nach eigenen Erkenntnissen nur dann erreicht werden, wenn das optische Aussehen der nach der in der Druckschrift beschriebenen Methode abgeschiedenen Kupferschicht gleichzeitig schlechter wurde. Die erhaltenen Kupferschichten waren matt und ungleichmäßig scheckig. Die Duktilität dieser Schichten war so gering, daß sie bereits bei einem einmaligen, 10 Sekunden andauernden Eintauchen einer beschichteten Leiterplatte mit Bohrungen in ein 288°C heißes Lotbad Risse in der Kupferschicht, vorzugsweise am Übergang von der Leiterplattenoberfläche zur Bohrlochwand erkennbar waren.

In dem Aufsatz "Hartverchromung mittels eines Gleichrichters mit pulsierenden Wellen und periodischer Umkehr der Polarität" von C. Colombini in der Fachzeitschrift Galvanotechnik, 1988, Seiten 2869 bis 2871 ist ebenfalls ein Verfahren beschrieben, bei dem die Metallschichten nicht mit Gleichstrom, sondern mit pulsierendem Wechselstrom abgeschieden werden. Dies dient nach dem Vorschlag des Autors dazu, Chromschichten herzustellen, die korrosionsbeständiger sind als herkömmliche Schichten. Allerdings ist in dieser Druckschrift angegeben, daß die nach dieser Methode gebildeten Chromschichten grau und nicht glänzend sind, so daß sie zur Erzeugung einer glänzenden Oberfläche nachpoliert werden müssen.

In dem Aufsatz "Pulse Reverse Copper Plating For Printed Circuit Boards" von W.F. Hall et al., Proc of the American Electrochemical Society, 10th Plating in the Electronic Industry Symposium, San Francisco, Ca., Febr. 1983 ist ferner angegeben, daß mittels einer Pulsstrommethode abgeschiedene Kupferschichten aus Abscheidungen mit glanzbildenden Stoffen auf Leiterplatten in gleichmäßigerer Schichtdicke gebildet werden können als mit Gleichstrom abgeschiedene Kupferschichten.

Die Kupferschichten sind matt, nach Angaben in der Druckschrift teilweise sogar braun oder orange, und bestehen folglich nicht aus reinem Kupfer. Insofern ist es verwunderlich, daß nach Angaben der Autoren hohe Duktilitätswerte, namentlich hohe Bruchelongations- und Zugfestigkeitswerte mit der angegebenen Methode erreichbar seien. Es werden jedoch keine hinreichend präzisen Angaben über die Abscheidungsbedingungen, wie beispielsweise Badzusammensetzung, Temperatur des Bades, verwendete Anoden usw. gegeben.

In EP 0 356 516 A1 ist eine Einrichtung zum Auftragen von galvanischen Überzügen offenbart, mit der nach Ansicht der Erfinder die physikalisch-mechanischen Eigenschaften der Überzüge verbessert werden können. Hierzu werden während der Abscheidung die Amplitude, Form und Frequenz der durch das elektrolytische Bad fließenden Ströme automatisch verändert. Es wird auch angegeben, daß durch eine Messung und Stabilisierung des Stromes des galvanischen Bades während des Auftragens galvanischer Überzüge ebenfalls die physikalisch-mechanischen Eigenschaften verbessert werden.

In EP 0 129 338 B1 ist ein Verfahren zur elektrolytischen Behandlung der Oberfläche einer Metallbahn unter Verwendung von Graphitelektroden beschrieben, bei dem durch Anwendung von Wechselstrom mit asymmetrischen positiven und negativen Halbwellen während der elektrolytischen Behandlung die Auflösung der als Anoden verwendeten Graphitelektroden vermieden werden kann, so daß sich die Stromverteilung in der Graphitelektrode nicht mehr verändert und damit konstante Verhältnisse beim Elektrolysen erhalten werden.

Allerdings werden in dieser Druckschrift keine Hinweise gegeben, wie eine Verbesserung der physikalisch-mechanischen Eigenschaften abgeschiedener Metallschichten und gleichzeitig auch über eine lange Betriebsdauer eine möglichst gleichmäßig Schichtdickenverteilung erreicht werden können.

Zur Herstellung von Leiterplatten ist es erforderlich, Kupferschichten mit sehr guten mechanisch-physikalischen Eigenschaften abzuscheiden, insbesondere mit einer hohen Bruchelongation. Da zunehmend feinst Bohrungen in den Leiterplatten enthalten sind und wegen der zunehmenden Integration der Bauelemente auf den Leiterplatten auch erhöhte Anforderungen an die Gleichmäßigkeit der Schichtdicke an der Oberfläche der Leiterplatten gestellt werden, müssen elektrolitische Abscheidungsverfahren für Kupfer gefunden werden, mit denen die genannten Anforderungen erreicht werden. Mit den bekannten Verfahren ist jedoch insbesondere nach langer Betriebszeit mit einem Abscheidebad ohne aufwendige Reinigungsprozeduren oder sogar einen Neuanatz eine Abscheidung qualitativ hochwertiger und gleichmäßig dicker Metallschichten auch auf großflächigen Substraten, die zudem komplex geformt sein können, nicht mehr sicher möglich.

Der vorliegenden Erfindung liegt von daher das Problem zugrunde, die Nachteile der Verfahren nach dem Stand der Technik zu vermeiden und ein wirtschaftliches und einfaches Verfahren zur elektrolytischen Abscheidung von Metallschichten, insbesondere aus Kupfer, zu finden, wobei die nach dem Verfahren abgeschiedenen Metallschichten sehr gute physikalisch-mechanische Eigenschaften, beispielsweise Glanz und hohe Bruchelongation, auch nach längerer Betriebsdauer eines Abscheidebades aufweisen und die Metallschichtdicken an allen Stellen auf der Oberfläche des Behandlungsgutes, einschließlich vorhandener feiner Bohrungen, nahezu gleich ist.

Das Problem wird gelöst durch Anspruch 1. Bevorzugte Ausführungsformen der Erfindung sind in den Unteransprüchen angegeben.

Es hat sich gezeigt, daß eine verbesserte Schichtdickenverteilung abgeschiedener Metallschichten, insbesondere von Kupferschichten, auf der Oberfläche komplex geformter Werkstücke und in Bohrungen in den Werkstücken mittels eines Pulsstrom- oder Pulsspannungsverfahrens ermöglicht wird, ohne daß dadurch die physikalisch-mechanischen Eigenschaften der abgeschiedenen Metallschichten, insbesondere gleichmäßiger Glanz und hohe Bruchelongation, beeinträchtigt werden, wenn als Anoden dimensionsstabile, unlösliche Anoden verwendet werden und die Abscheidelösung neben den Ionen des abgeschiedenen Metalls und den Additivverbindungen zur Steuerung der physikalisch-mechanischen Eigenschaften ferner Verbindungen eines elektrochemisch reversiblen Redoxsystems enthält, durch dessen oxidierte Form die Ionen des abgeschiedenen Metalls durch Auflösung entsprechender Metallteile gebildet werden.

Insbesondere können gleichmäßig hochglänzende Kupferschichten auf Leiterplatten mit feinen Bohrungen abgeschieden werden, die auch eine mehrmalige Thermoschockbehandlung in einem Lotbad (jeweils 10 Sekunden Eintauchen in ein 288°C heißes Bad und anschließendes Abkühlen auf Raumtemperatur) überstehen, ohne daß sich Risse in der Kupferschicht bilden. Die erreichbare Metallschichtverteilung in den Bohrungen und auf der Oberfläche der Leiterplatten ist dabei sehr gut. Dadurch ist es möglich, geringere Mengen Metall auf den Leiterplatten abzuscheiden als nach bekannten Verfahren, da die erforderlichen Schichtdicken in den Bohrungen schneller erreicht werden.

Bei den bekannten Verfahren unter Verwendung unlöslicher Anoden und Anwendung von Gleichstrom wird beobachtet, daß die physikalisch-mechanischen Eigenschaften der abgeschiedenen Metallschichten sowie die Metallschichtverteilung auf dem Werkstück dann schlechter werden, wenn das Abscheidebad über eine längere Zeit hinweg betrieben und damit gealtert wird. Dieser nachteilige Effekt wird beim Einsatz des beanspruchten Verfahrens ebenfalls nicht festgestellt.

Durch die erfindungsgemäßen Maßnahmen wird erreicht, daß organische Additivverbindungen in den Abscheidelösungen zur Erzeugung von Metallschichten mit vorgegebenen Eigenschaften eingesetzt werden können, ohne daß sich diese in nennenswertem Maße zersetzen. Spezielle Additivgemische sind nicht erforderlich. Ferner wird eine hohe kathodische Stromdichte erreicht. Dadurch wird ein wirtschaftliches Verfahren ermöglicht, da die zu behandelnden Werkstücke nur relativ kurz in der Anlage verweilen müssen, um mit einer Metallschicht mit vorgegebener Dicke beschichtet zu werden. Es wird eine lange Lebensdauer der dimensionsstabilen, unlöslichen Anoden erreicht, da nur äußerst geringe Mengen aggressiver Reaktionsprodukte an den Anoden entstehen.

Beim Pulsstromverfahren wird der Strom zwischen den als Kathode polarisierten Werkstücken und den Anoden galvanostatisch eingestellt und mittels geeigneter Mittel zeitlich moduliert. Beim Pulsspannungsverfahren wird eine Spannung zwischen den Werkstücken und den Anoden potentiostatisch eingestellt und die Spannung zeitlich moduliert, so daß sich ein zeitlich veränderlicher Strom einstellt.

Durch das Pulsstrom- oder Pulsspannungsverfahren werden variierende Spannungen an das Werkstück angelegt oder variierende Ströme zwischen dem Werkstück und der dimensionsstabilen, unlöslichen Gegenelektrode eingestellt. Beispielsweise wird eine Pulsstromfolge mit anodischen und kathodischen Strompulsen an den Werkstücken und gegebenenfalls mit dazwischen liegenden Ruhepausen mit der Stromstärke Null periodisch wiederholt. Bei entsprechender Einstellung einer Spannungspulsfolge stellt sich dann die genannte Strompulsfolge ein.

In einer bevorzugten Ausführungsform wird der Strom der anodischen Strompulse auf mindestens denselben Wert eingestellt wie der Strom der kathodischen Strompulse an den Werkstücken, vorzugsweise auf einen Wert, der zwei- bis dreimal so hoch ist, wie der Wert der kathodischen Strompulse.

Die Dauer eines anodischen Strompulses an den Werkstücken wird beispielsweise zwischen 0,1 msec und 1 sec eingestellt. Insgesamt muß die Ladungsmenge zur Abscheidung des Metalls deutlich größer sein als die, die zur anodischen Rücklösung des Metalls vom Werkstück führt.

Typische Pulsfolgen sind in den Abb. 1 und 2 dargestellt. In Abb. 1 wird zunächst ein kathodischer Strompuls mit einer Dauer von 9,5 msec am Werkstück eingestellt. Unmittelbar daran schließt sich ein anodischer Strom-

puls, der einen etwa doppelt so hohen Spitzenwert aufweist. Dieser Doppelpuls wird mit einer Frequenz von 100 Hertz periodisch wiederholt.

In Abb. 2 ist eine Pulsfolge angegeben, die zu verbesserten Ergebnissen führt. Die erste kathodische Phase schließt sich an eine 5 msec lange Ruhephase an, bei der der Strom Null ist. Der anschließende kathodische Strompuls dauert 5 msec lang. Danach folgt wieder eine 5 msec lange Ruhepause und anschließend wiederum ein 5 msec andauernder kathodischer Strompuls. Erst danach schließt sich ein 1 msec langer anodischer Strompuls an. Dessen Höhe ist nur wenig höher als der der kathodischen Strompulse.

Mit den verwendbaren Geräten zur Erzeugung der beschriebenen Pulsfolgen können auch mehrere kathodische und/oder anodische Strompulse mit unterschiedlichen Stromhöhen eingestellt werden.

In einer besonderen Ausführungsform wird zwischen zwei kathodischen Strompulsen an den Werkstücken alternierend entweder ein anodischer Strompuls oder eine Ruhepause mit der Stromstärke Null eingestellt.

Als Anoden werden keine löslichen Anoden aus dem abzuscheidenden Metall eingesetzt, sondern dimensionsstabile, unlösliche Anoden. Hierzu wird ein gegenüber dem Elektrolyten und bei der elektrolytischen Abscheidung inertes Material eingesetzt, wie beispielsweise Titan oder Tantal als Grundwerkstoff, das vorzugsweise mit Edelmetallen oder Oxiden der Edelmetalle beschichtet ist. Als Beschichtung wird beispielsweise Platin, Iridium oder Ruthenium sowie die Oxide oder Mischoxide dieser Metalle verwendet. Eine besonders hohe Widerstandsfähigkeit gegenüber den Elektrolysebedingungen konnte beispielsweise an einer Titananode mit einer Iridium-oxidoberfläche, die mit feinen Partikeln, beispielsweise kugelförmigen Körpern, bestrahlt und dadurch porenfrei verdichtet wurde, beobachtet werden.

Durch die anodische Stromdichte wird die Menge der an der Anode entstehenden aggressiven Reaktionsprodukte beeinflusst. Es wurde festgestellt, daß deren Bildungsrate unterhalb einer Stromdichte von 2 A/dm^2 sehr klein ist. Daher muß die elektrochemisch wirksame Anodenoberfläche möglichst groß gewählt werden. Um möglichst große wirksame Anodenoberflächen bei trotzdem kleiner räumlicher Begrenzung zu erreichen, werden perforierte Anoden, Anodennetze oder Streckmetall mit einer entsprechenden Beschichtung verwendet. Dadurch wird zusätzlich gewährleistet, daß die Anodenoberfläche durch intensives Durchströmen der durchbrochenen Anodenmaterialien stark angeströmt werden kann. Zum einen wird hierdurch die Diffusionsschichtdicke an der Anode verringert, so daß nur eine geringe Überspannung an der Anode entsteht, und zum anderen werden entstehende Reaktionsprodukte schnell von der Anodenoberfläche abgeführt. Netze und Streckmetall lassen sich zusätzlich in mehreren Lagen verwenden, so daß die Anodenfläche noch weiter erhöht und die anodische Stromdichte dadurch noch weiter verringert werden kann. Die Anodenoberflächen sollten ferner frei von Poren sein, die bis auf das Grundmaterial hinabreichen.

Da die bei der Abscheidung aus der Abscheidelösung verbrauchten Metallionen durch die Anoden nicht unmittelbar durch Auflösung nachgeliefert werden können, werden diese durch chemische Auflösung von entsprechenden Metallteilen ergänzt. Hierzu werden der Abscheidelösung Verbindungen eines elektrochemisch reversiblen Redoxsystems zugegeben, deren oxidierte Form die Metallionen in einer Redoxreaktion aus den Metallteilen bildet.

Zur Ergänzung der durch Abscheidung verbrauchten Metallionen wird daher ein Metallionen-Generator eingesetzt, in dem Teile aus dem abzuscheidenden Metall enthalten sind. Zur Regenerierung der durch Verbrauch an Metallionen verarmten Abscheidelösung wird diese an den Anoden vorbeigeführt, wobei sich die oxidierenden Verbindungen des Redoxsystems aus der reduzierten Form bilden. Anschließend wird die Lösung durch den Metallionen-Generator hindurchgeleitet, wobei die oxidierenden Verbindungen mit den Metallteilen unter Bildung von Metallionen reagieren. Gleichzeitig werden die oxidierenden Verbindungen des Redoxsystems in die reduzierte Form überführt. Durch die Bildung der Metallionen wird die Gesamtkonzentration der in der Abscheidelösung enthaltenen Metallionen-Konzentration konstant gehalten. Vom Metallionen-Generator aus gelangt die Abscheidelösung wieder zurück in den mit den Kathoden und Anoden in Kontakt stehenden Elektrolytraum.

Als elektrochemisch reversibles Redoxsystem werden Eisen-(II)- und Eisen-(III)-Verbindungen verwendet. Ebenfalls geeignet sind die Redoxsysteme folgender Elemente: Titan, Cer, Vanadin, Mangan und Chrom. Sie können der Kupfer-Abscheidelösung beispielsweise in Form von Titanyl-Schwefelsäure, Cer-(IV)-sulfat, Natriummetavanadat, Mangan-(II)-sulfat oder Natriumchromat zugesetzt werden. Kombinierte Systeme können für spezielle Anwendungen vorteilhaft sein.

Aus dem der Abscheidelösung zugegebenen Eisen-(II)-sulfat-Heptahydrat bildet sich nach kurzer Zeit das wirksame $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ -Redoxsystem. Es ist hervorragend geeignet für wäßrige, saure Kupferbäder. Es können auch andere wasserlösliche Eisensalze, insbesondere Eisen-(III)-sulfat-Nonahydrat, verwendet werden, sofern sie keine biologisch nicht abbaubaren (harten) Komplexbildner enthalten, die bei der Spülwasserentsorgung Probleme bereiten können (beispielsweise Eisenammoniumalaun). Die Verwendung von Eisenverbindungen mit Anionen, die in der Kupferabscheidelösung zu unerwünschten Nebenreaktionen führen, wie beispielsweise Chlorid oder Nitrat, dürfen ebenfalls nicht eingesetzt werden.

Die Konzentrationen der Verbindungen des Redoxsystems müssen so eingestellt werden, daß durch die Auflösung der Metallteile eine konstante Konzentration der Metallionen in der Abscheidelösung aufrechterhalten werden kann.

Die Grundzusammensetzung eines Kupferbades kann bei Anwendung des erfindungsgemäßen Verfahrens in relativ weiten Grenzen schwanken. Im allgemeinen wird eine wäßrige Lösung der folgenden Zusammensetzung benutzt alle Werte in g/l Abscheidelösung):

Kupfersulfat ($\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$)	20–250 g/Liter
vorzugsweise	80–140 g/Liter oder 180–220 g/Liter
Schwefelsäure, konz.	50–350 g/Liter
vorzugsweise	180–280 g/Liter oder 50–90 g/Liter
5 Eisen-(II)-sulfat ($\text{FeSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$)	0,1–100 g/Liter
vorzugsweise	5–45 g/Liter
Chloridionen (zugegeben beispielsweise als NaCl)	0,01–0,18 g/Liter
vorzugsweise	0,03–0,10 g/Liter

10 Anstelle von Kupfersulfat können zumindest teilweise auch andere Kupfersalze benutzt werden. Auch die Schwefelsäure kann teilweise oder ganz durch Fluoroborsäure, Methansulfonsäure oder andere Säuren ersetzt werden. Die Chloridionen werden als Alkalichlorid, beispielsweise Natriumchlorid, oder in Form von Salzsäure, p.a. zugegeben. Die Zugabe von Natriumchlorid kann ganz oder teilweise entfallen, wenn in den Zusätzen bereits Halogenidionen enthalten sind.

15 Neben Kupfer können grundsätzlich auch andere Metalle, wie beispielsweise Nickel, auf die erfindungsgemäße Weise niedergeschlagen werden.

Außerdem können der Abscheidelösung beispielsweise übliche Glanzbildner, Einebner und Netzmittel zugegeben werden. Um glänzende Kupferniederschläge mit vorgegebenen physikalisch-mechanischen Eigenschaften zu erhalten, werden zumindest eine wasserlösliche Schwefelverbindung und eine sauerstoffhaltige, hochmolekulare Verbindung zugesetzt. Additivverbindungen, wie stickstoffhaltige Schwefelverbindungen, polymere Stickstoffverbindungen und/oder polymere Phenazoniumverbindungen sind ebenfalls einsetzbar.

Die Additivverbindungen sind innerhalb folgender Konzentrationsbereiche in der Abscheidelösung enthalten:

25 übliche sauerstoffhaltige, hochmolekulare Verbindungen	0,005–20 g/Liter
vorzugsweise	0,01–5 g/Liter
übliche wasserlösliche, organische Schwefelverbindungen	0,0005–0,4 g/Liter
vorzugsweise	0,001–0,15 g/Liter

30 In Tabelle 1 sind einige sauerstoffhaltige, hochmolekulare Verbindungen aufgeführt.

Tabelle 1

35 (sauerstoffhaltige hochmolekulare Verbindungen)

Carboxymethylcellulose
 Nonylphenol-polyglykolether
 Octandiol-bis-(polyalkylenglykolether)
 40 Octanolpolyalkylenglykolether
 Ölsäure-polyglykolester
 Polyethylen-propylenglykol
 Polyethylenglykol
 Polyethylenglykol-dimethylether
 45 Polyoxypropylenglykol
 Polypropylenglykol
 Polyvinylalkohol
 Stearinsäure-polyglykolester
 Stearylalkohol-polyglykolether
 50 β -Naphthol-polyglykolether

In Tabelle 2 sind verschiedene Schwefelverbindungen mit geeigneten funktionellen Gruppen zur Erzeugung der Wasserlöslichkeit angegeben.

Tabelle 2

55 (Schwefelverbindungen)

3-(Benzthiazolyl-2-thio)-propylsulfonsäure, Natriumsalz
 60 3-Mercaptopropan-1-sulfonsäure, Natriumsalz
 Ethylendithiodipropylsulfonsäure, Natriumsalz
 Bis-(p-sulfophenyl)-disulfid, Dinatriumsalz
 Bis-(ω -sulfobutyl)-disulfid, Dinatriumsalz
 Bis-(ω -sulfohydroxypropyl)-disulfid, Dinatriumsalz
 65 Bis-(ω -sulfopropyl)-disulfid, Dinatriumsalz
 Bis-(ω -sulfopropyl)-sulfid, Dinatriumsalz
 Methyl-(ω -sulfopropyl)-disulfid, Dinatriumsalz
 Methyl-(ω -sulfopropyl)-trisulfid, Dinatriumsalz

O-Ethyl-dithiokohlensäure-S-(ω -sulfo-*propyl*)-ester, Kaliumsalz
 Thi glykolsäure
 Thiophosphorsäure-O-ethyl-bis-(ω -sulfo-*propyl*)-ester, Dinatriumsalz
 Thiophosphorsäure-tris-(ω -sulfo-*propyl*)-ester, Trinatriumsalz

Thioharnstoffderivate und/oder polymere Phenazoniumverbindungen und/oder polymere Stickstoffverbindungen als Additivverbindungen werden in folgenden Konzentrationen eingesetzt:

0,0001 – 0,50 g/Liter
 vorzugsweise 0,0005 – 0,04 g/Liter

Zum Ansatz der Abscheidelösung werden die Additivverbindungen zur vorstehend angegebenen Grundzusammensetzung hinzugefügt. Nachfolgend sind die Bedingungen bei der Kupferabscheidung angegeben:

pH-Wert: < 1
 Temperatur: 15°C – 50°C,
 vorzugsweise 25°C – 40°C
 kathodische Stromdichte: 0,5 – 12 A/dm²
 vorzugsweise 3 – 7 A/dm²

Durch Einblasen von Luft in den Elektrolytraum wird die Abscheidelösung bewegt. Durch zusätzliches Anströmen der Anode und/oder der Kathode mit Luft wird die Konvektion im Bereich der jeweiligen Oberflächen erhöht. Dadurch wird der Stofftransport in der Nähe der Kathode bzw. Anode optimiert, so daß größere Stromdichten erreichbar sind. Gegebenenfalls in geringer Menge entstehende aggressive Oxidationsmittel, wie beispielsweise Sauerstoff und Chlor, werden dadurch von den Anoden abgeführt. Auch eine Bewegung der Anoden und Kathoden bewirkt einen verbesserten Stofftransport an den jeweiligen Oberflächen. Dadurch wird eine konstante diffusionskontrollierte Abscheidung erzielt. Die Bewegungen können horizontal, vertikal, in gleichmäßig lateraler Bewegung und/oder durch Vibration erfolgen. Eine Kombination mit der Luftanströmung ist besonders wirksam.

Metall wird in einem separaten Behälter, dem Metallionen-Generator, der von der Abscheidelösung durchflossen wird, ergänzt. Im Metallionen-Generator befinden sich im Falle der Kupferabscheidung metallische Kupferteile, beispielsweise in Form von Stücken, Kugeln oder Pellets. Das für die Regenerierung verwendete metallische Kupfer braucht Phosphor nicht zu enthalten, jedoch stört Phosphor auch nicht. Beim herkömmlichen Einsatz von löslichen Kupferanoden ist die Zusammensetzung des Anodenmaterials hingegen von großer Bedeutung: In diesem Fall müssen die Kupferanoden etwa 0,05% Phosphor enthalten. Derartige Werkstoffe sind teuer, und der Phosphorzusatz verursacht Rückstände in der elektrolytischen Zelle, die durch zusätzliche Filterung zu entfernen sind.

In die Kreislaufführung der Abscheidelösung können ferner Filter zum Abtrennen mechanischer und/oder chemischer Rückstände eingefügt werden. Jedoch ist deren Bedarf im Vergleich zu elektrolytischen Zellen mit löslichen Anoden geringer, weil der durch die Phosphorbeimengung zu den Anoden entstehende Anodenschlamm nicht entsteht.

Mit dem erfindungsgemäßen Verfahren können vor allem Leiterplatten mit Kupferschichten auf den Oberflächen und auf den bereits dünn mit Kupfer metallisierten Mantelflächen der Bohrungen elektrolytisch beschichtet werden.

Üblicherweise werden Beschichtungsanlagen eingesetzt, bei denen die Leiterplatten in vertikaler Lage in einen Behälter, der die Abscheidelösung enthält, eingesenkt werden und in dieser Lage den beidseitig angeordneten dimensionsstabilen, unlöslichen Anoden gegenüberliegen. Die Anoden werden durch Diaphragmen vom Katholytraum, in dem sich die Leiterplatten befinden, getrennt. Als Diaphragmen geeignet sind beispielsweise Polypropylengewebe oder Membranen mit einer Metallionen- und Anionen-Durchlässigkeit, wie beispielsweise Nafion-Membranen (der Firma DuPont de Nemours Inc., Wilmington, Del, USA). In dieser Anordnung wird die Abscheidelösung zunächst zu den als Kathode polarisierten Leiterplatten gepumpt und von dort zu den Anoden geleitet. Die Kathoden- und Anodenoberflächen werden durch Düsenstöcke gezielt angeströmt.

Diese Anlage umfaßt neben der elektrolytischen Zelle mit dem Behälter den Kupferionen-Generator, in den die von den Anoden kommende Abscheidelösung gelangt. Dort wird die Abscheidelösung wieder mit den Kupferionen angereichert.

In einer bevorzugten Ausführungsform werden die Leiterplatten in horizontaler Lage und horizontaler Bewegungsrichtung durch eine Durchlaufanlage hindurchtransportiert. Dabei wird Abscheidelösung kontinuierlich von unten und/oder von oben durch Schwalldüsen oder Flutrohre an die Leiterplatten angeströmt. Die Leiterplatten werden seitlich elektrisch kontaktiert und bewegen sich auf einer Ebene, die zwischen den Anodenebenen angeordnet ist, durch die Anlage hindurch. Die Transportgeschwindigkeit in der Anlage beträgt 0,01 bis 2,5 cm/sec, vorzugsweise 0,2 – 1,7 cm/sec. Die Leiterplatten werden mittels Roll- oder Scheiben transportiert.

Die folgenden Beispiele dienen zur weiteren Erläuterung der Erfindung:

Beispiel 1 (Vergleichsbeispiel)

In einer Elektrolysezelle, die mit löslichen, phosphorhaltigen Kupferanoden versehen ist, wurde ein wäßriges

Kupferbad mit der folgenden Zusammensetzung eingesetzt:

	Kupfersulfat ($\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$)	80 g/Liter,
	Schwefelsäure, konz.	180 g/Liter,
5	Eisen-(II)-sulfat ($\text{FeSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$)	40 g/Liter,
	Natriumchlorid	0,08 g/Liter

und folgenden glanzbildenden Additivverbindungen:

10	Polypropylenglykol	1,5 g/Liter,
	3-Mercaptopropan-1-sulfonsäure, Natriumsalz	0,006 g/Liter,
	N-Acetylthioharnstoff	0,001 g/Liter

15 Bei einer Elektrolyttemperatur von 30°C wurde Kupfer mit einer Stromdichte von 4 A/dm² auf eine an den Oberflächen mit Kupferlaminat und in den Bohrungen mit einer dünnen Kupferschicht versehenen Leiterplatte mit einer Dicke von 1,6 mm und Bohrungen mit einem Durchmesser von 0,4 mm abgeschieden, die zur Beurteilung der Einebnung der abgeschiedenen Kupferschicht durch Kratzen mit Riefen im Kupferlaminat versehen wurde.

20 Es wurde eine hochglänzende Kupferschicht erhalten. Die Metallstreueung (Schichtdicke in den Bohrlöchern $\times 100$ /Schichtdicke an der Leiterplattenoberfläche) betrug jedoch nur 55%. Die Bruchelongation einer aus der Lösung abgeschiedenen Kupferfolie betrug 21% (gemessen mit der Wölbungstestmethode mit dem Ductensiomat nach der DIN-ISO-Methode 8401, beschrieben in: R. Schulz, D. Nitsche, N. Kanani in: Jahrbuch der
25 Oberflächentechnik, 1992, Seiten 46 ff.).

Beispiel 2 (Vergleichsbeispiel)

30 Mit der in Beispiel 1 verwendeten Elektrolytlösung wurde eine Kupferschicht mittels eines Pulsstromverfahrens abgeschieden. Die Pulsstromfolge enthielt folgende Strompulse:

Strom, kathodisch:	Stromdichte: 4 A/dm ² ; Dauer: 10 msec,
Strom, anodisch:	Stromdichte: 8 A/dm ² ; Dauer: 0,5 msec.

35 Gegenüber dem Ergebnis aus Beispiel 1 verbesserte sich die Metallstreueung von 55% auf 75%. Jedoch konnten keine verwendbaren Kupferschichten erhalten werden, da deren Aussehen unakzeptabel war. Die Kupferschicht war lediglich matt. Außerdem verschlechterte sich die Bruchelongation der unter diesen Bedingungen abgeschiedenen Kupferfolie von 21% auf 14%.

40 Beispiel 3 (Vergleichsbeispiel)

Beispiel 1 wurde wiederholt. Anstelle der löslichen, phosphorhaltigen Kupferanoden wurde ein mit Mischoxiden beschichtetes Titanstreckmetall als dimensionsstabile, unlösliche Anode verwendet.

45 Die abgeschiedenen Kupferschichten waren zunächst gleichmäßig glänzend. Auch die physikalisch-mechanischen Eigenschaften waren zufriedenstellend. Jedoch wurden Metallstreueungswerte gemessen, die unterhalb den in Beispiel 1 angegebenen lagen. Nach längerem Betrieb des Abscheidebades verschlechterten sich das Aussehen und die Bruchelongation der Schichten.

50 Beispiel 4

Mit der in Beispiel 1 angegebenen Elektrolytlösung wurde wiederum eine mit Kupferlaminat versehene Leiterplatte elektrolytisch verkupfert. Jedoch wurden nicht lösliche Kupferanoden verwendet, sondern eine dimensionsstabile, unlösliche Anode. Als Anode diente ein mit Mischoxiden beschichtetes Titanstreckmetall.

55 Unter Anwendung der in Beispiel 2 angegebenen Pulsstromfolge konnte eine gleichmäßig hochglänzende Kupferschicht auf der Leiterplatte erhalten werden. Die Metallstreueung verschlechterte sich gegenüber diesem Beispiel nicht und wies demnach deutlich bessere Werte auf als gemäß Beispiel 1.

Nachdem über einen längeren Zeitraum hinweg aus der Lösung Kupfer abgeschieden worden war (geflossene Ladungsmenge pro Lösungsvolumen: 10 Ah/Liter) betrug die nach der Wölbungstestmethode bestimmte Bruchelongation einer aus dieser gealterten Lösung und unter den vorgenannten Bedingungen abgeschiedenen Kupferfolie 20% und lag damit im Bereich des nach Beispiel 1 ermittelten Wertes.

60 Die auf der Leiterplattenoberflächen und in den Bohrungen abgeschiedene Kupferschicht überstand einen Thermoschocktest, ohne daß sich Risse in der Kupferschicht, insbesondere auch nicht an den Übergängen von der Leiterplattenoberfläche zu den Bohrungen, zeigten. Hierzu wurde die Leiterplatte zweimal in ein 288°C heißes Lotbad eingetaucht und dazwischen bei Raumtemperatur abgekühlt.

Beispiel 5 (Vergleichsbeispiel)

In einer zur horizontalen Behandlung von Leiterplatten dienenden Durchlaufanlage wurden kupferkaschierte und in den Bohrungen mit einer dünnen Kupferschicht versehene Leiterplatten in einer Elektrolytlösung mittels Gleichstrom verkupfert. Als Anoden phosphorhaltige Kupferanoden verwendet. Die Elektrolytlösung hatte folgende Zusammensetzung:

Kupfersulfat ($\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$)	80 g/Liter,	
Schwefelsäure, konz.	200 g/Liter,	
Eisen-(III)-sulfat ($\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$)	40 g/Liter,	10
Natriumchlorid	0,06 g/Liter,	

mit folgenden glanzbildenden Additivverbindungen:

Polyethylenglykol	1,0 g/Liter,	15
3-(Benzthiazolyl-2-thio)-propylsulfonsäure, Natriumsalz	0,01 g/Liter,	
Acetamid	0,05 g/Liter.	

Bei einer Elektrolyttemperatur von 34°C wurde bei einer Stromdichte von 6 A/dm² eine glänzende Kupferschicht auf dem zuvor durch Kratzen mit Riefen versehenen Laminat erhalten. Die Leiterplatte wurde einem fünfmaligen Thermoschocktest in einem Lotbad unterworfen. Es zeigten sich keine Risse in der Kupferschicht. Die Metallstreuung in Bohrungen mit einem Durchmesser von 0,6 mm betrug 62%.

Beispiel 6 (Vergleichsbeispiel)

Der Versuch von Beispiel 5 wurde wiederholt. Allerdings wurde anstelle von Gleichstrom ein Pulsstromverfahren mit folgenden Parametern angewendet:

Strom, kathodisch:	Stromdichte: 6 A/dm ² ; Dauer: 10 msec,	30
Strom, anodisch:	Stromdichte: 10 A/dm ² ; Dauer: 0,5 msec.	

Gegenüber Beispiel 4 wurde eine wesentlich bessere Metallstreuung erreicht. Sie betrug 85% in den 0,6 mm großen Bohrungen. Allerdings verschlechterte sich das Aussehen der abgeschiedenen Kupferschicht deutlich: Die Kupferschicht war nicht gleichmäßig und zeigte matte Flecken. Beim Thermoschocktest mit den vorstehend beschriebenen Bedingungen zeigten sich nach fünfmaligem Eintauchen in ein Lotbad Risse in der Kupferschicht.

Beispiel 7

Unter den in Beispiel 4 angegebenen Bedingungen wurden Leiterplatten unter Verwendung einer mit Platin beschichteten Titanstreckmetallanode anstelle von löslichen Kupferanoden mit Kupfer beschichtet. Anstelle von Gleichstrom wurde ein Pulsstromverfahren mit den in Beispiel 6 angegebenen Parametern angewendet.

Die abgeschiedene Kupferschicht war gleichmäßig hochglänzend und wies damit ein wesentlich besseres Aussehen auf als die nach der Methode des Beispiels 5 hergestellte Leiterplatte. Die Leiterplatte wurde wiederum einem fünfmaligen Thermoschocktest in einem 288°C heißen Lotbad durch Eintauchen und zwischenzeitlichem Abkühlen bei Raumtemperatur unterworfen. Es konnten keine Risse in der Kupferschicht festgestellt werden. Außerdem verbesserten sich die Metallstreuungswerte gegenüber Beispiel 6: Es wurden Werte oberhalb von 85% gemessen.

Patentansprüche

1. Verfahren zur elektrolytischen Abscheidung von Metallschichten, insbesondere Kupferschichten, bestimmter physikalisch-mechanischer Eigenschaften, insbesondere mit gleichmäßigem Glanz und hoher Bruchelongation, mit gleichmäßiger Schichtdicke

- auf komplex geformten Werkstücken als Kathoden und
- unter Verwendung dimensionsstabiler, unlöslicher Anoden
- aus einer Abscheidelösung, enthaltend
 - Ionen des abzuscheidenden Metalls,
 - Additivverbindungen zur Steuerung der physikalisch-mechanischen Eigenschaften sowie
 - Verbindungen eines elektrochemisch reversiblen Redoxsystems, durch dessen oxidierte Form die Ionen des abzuscheidenden Metalls durch Auflösung entsprechender Metallteile gebildet werden,

dadurch gekennzeichnet, daß die Metallschichten mittels eines Pulsstrom- oder Pulsspannungsverfahrens abgeschieden werden.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß eine eingest. Strompulsfolge mit anodischen und kathodischen Strompulsen an den Werkstücken und gegebenenfalls mit dazwischen liegenden

Ruhepausen mit der Stromstärke Null periodisch wiederholt wird oder sich bei entsprechender Regelung der Spannung einstellt.

3. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß der Strom der anodischen Strompulse auf mindestens denselben Wert eingestellt wird wie der Strom der kathodischen Strompulse an den Werkstücken.

4. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß der Strom der anodischen Strompulse zwei- bis dreimal so hoch eingestellt wird wie der Strom der kathodischen Strompulse.

5. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Dauer eines anodischen Strompulses an den Werkstücken zwischen 0,1 Millisekunde (msec) und 1 Sekunde (sec) eingestellt wird.

6. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß zwischen zwei kathodischen Strompulsen an den Werkstücken alternierend entweder ein anodischer Strompuls eingestellt wird oder eine Ruhepause mit der Stromstärke Null.

7. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß als dimensionsstabile, unlösliche Anoden mit Edelmetallen oder Oxiden der Edelmetalle beschichtete inerte Metalle eingesetzt werden.

8. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß als Anode mit Iridiumoxid beschichtetes und mittels feiner Partikel bestrahltes Titan-Streckmetall eingesetzt wird.

9. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß als elektrochemisch reversibles Redoxsystem Eisen-(II)- und Eisen-(III)-Verbindungen verwendet werden.

10. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Konzentration der Verbindungen des Redoxsystems so eingestellt wird, daß durch die Auflösung der Metallteile eine konstante Konzentration der Metallionen in der Abscheidelösung aufrechterhalten werden kann.

11. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche zur elektrolytischen Abscheidung von Kupferschichten auf Oberflächen und Mantelflächen von Bohrungen von Leiterplatten.

Hierzu 2 Seite(n) Zeichnungen

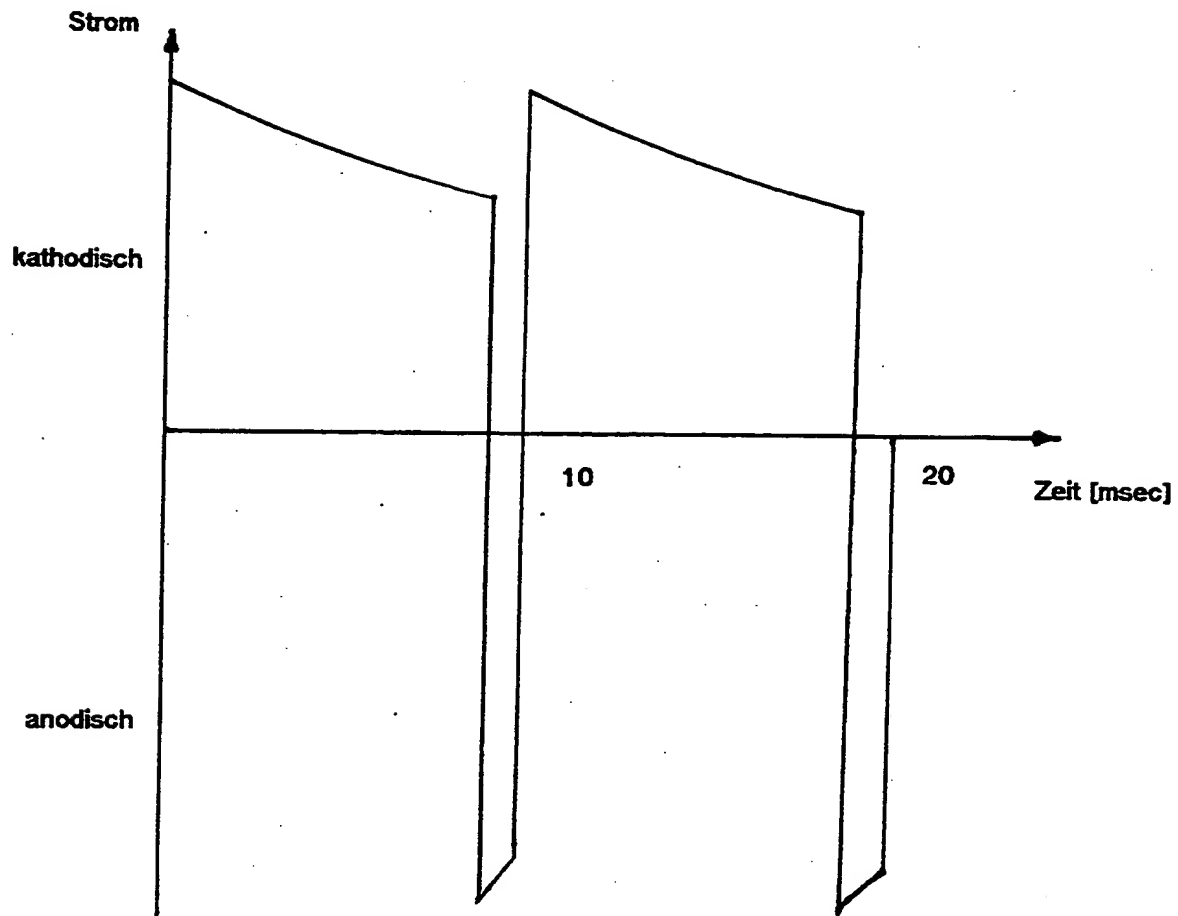


Abbildung 1

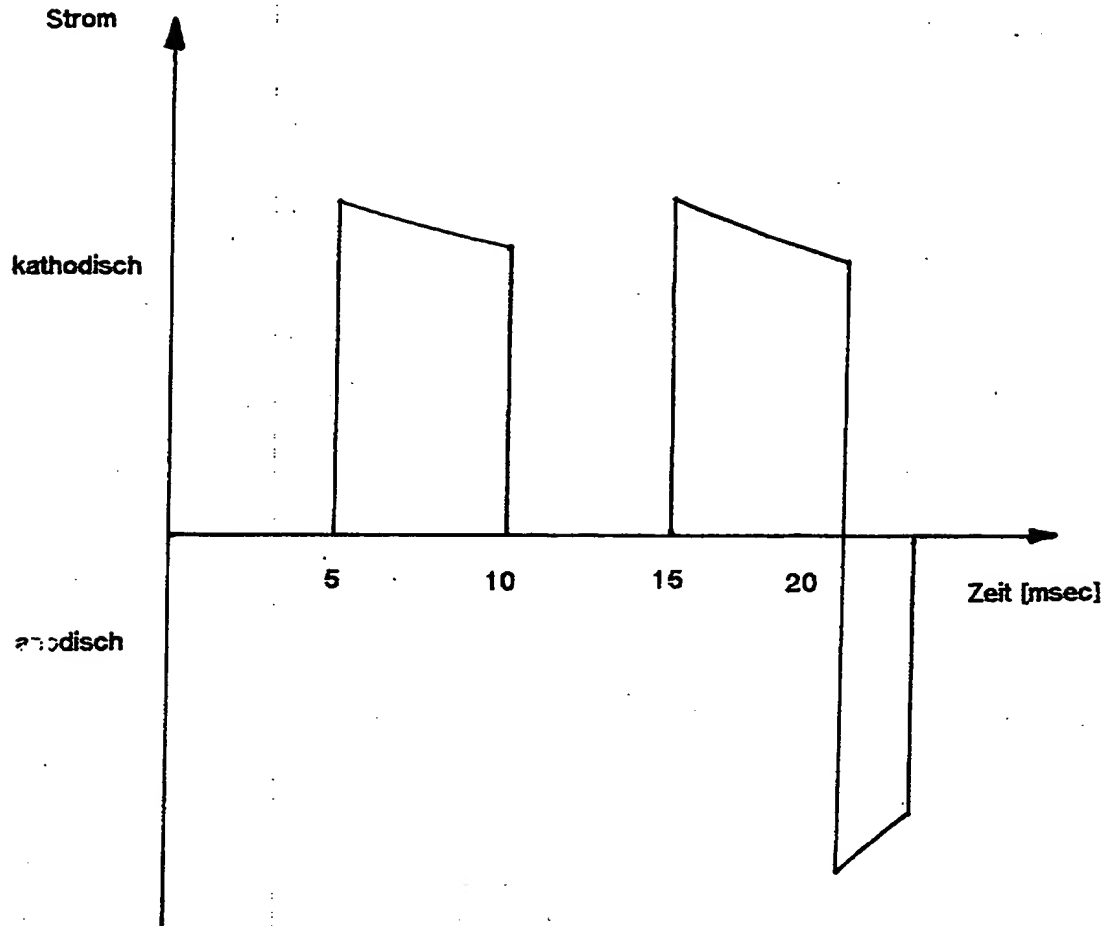


Abbildung 2

DERWENT-ACC-NO: 1997-282330

DERWENT-WEEK: 200138

COPYRIGHT 1999 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Electrolytic coating of copper layers - using
non-consumable anode and pulsed current or voltage.

INVENTOR: DAHMS, W; KRETSCHMER, S ; MEYER, H

PATENT-ASSIGNEE: ATOTECH DEUT GMBH[ATOTN]

PRIORITY-DATA: 1995DE-1045231 (November 21, 1995)

PATENT-FAMILY:

PUB-NO	PUB-DATE	LANGUAGE	PAGES	MAIN-IPC
DE 19545231 A1	May 22, 1997	N/A	012	C25D 005/18
TW 420728 A	February 1, 2001	N/A	000	C25D 003/02
WO 9719206 A1	May 29, 1997	G	038	C25D 005/18
EP 862665 A1	September 9, 1998	G	000	C25D 005/18
JP 2000500529 W	January 18, 2000	N/A	033	C25D 005/18
EP 862665 B1	March 15, 2000	G	000	C25D 005/18
DE 59604701 G	April 20, 2000	N/A	000	C25D 005/18
ES 2144789 T3	June 16, 2000	N/A	000	C25D 005/18
US 6099711 A	August 8, 2000	N/A	000	C25D 005/18

DESIGNATED-STATES: CA JP US AT BE CH DE DK ES FI FR GB GR IE IT LU MC NL PT SE
AT DE ES FR GB IT SE AT DE ES FR GB IT SE

CITED-DOCUMENTS: EP 402896; GB 1396436

APPLICATION-DATA:

PUB-NO	APPL-DESCRIPTOR	APPL-NO	APPL-DATE
DE 19545231A1	N/A	1995DE-1045231	November 21, 1995
TW 420728A	N/A	1996TW-0113990	November 15, 1996
WO 9719206A1	N/A	1996WO-EP05140	November 21, 1996
EP 862665A1	N/A	1996EP-0939882	November 21, 1996
EP 862665A1	N/A	1996WO-EP05140	November 21, 1996
EP 862665A1	Based on	WO 9719206	N/A
JP2000500529W	N/A	1996WO-EP05140	November 21, 1996
JP2000500529W	N/A	1997JP-0519399	November 21, 1996
JP2000500529W	Based on	WO 9719206	N/A
EP 862665B1	N/A	1996EP-0939882	November 21, 1996
EP 862665B1	N/A	1996WO-EP05140	November 21, 1996
EP 862665B1	Based on	WO 9719206	N/A

DE 59604701G	N/A	1996DE-0504701	November 21, 1996
DE 59604701G	N/A	1996EP-0939882	November 21, 1996
DE 59604701G	N/A	1996WO-EP05140	November 21, 1996
DE 59604701G	Based on	EP 862665	N/A
DE 59604701G	Based on	WO 9719206	N/A
ES 2144789T3	N/A	1996EP-0939882	November 21, 1996
ES 2144789T3	Based on	EP 862665	N/A
US 6099711A	N/A	1996WO-EP05140	November 21, 1996
US 6099711A	N/A	1998US-0066313	April 23, 1998
US 6099711A	Based on	WO 9719206	N/A

INT-CL (IPC): C25D003/02, C25D003/38, C25D005/18, C25D021/18, H05K003/00, H05K003/18

ABSTRACTED-PUB-NO: DE 19545231A

BASIC-ABSTRACT:

Workpieces are electrolytically coated especially with Cu by connecting the workpiece as the cathode and using a non-consumable anode. The electrolyte solution contains ions of the coating metal, additives controlling the physical and mechanical properties of the coating and compounds of an electrochemical reversible redox system whose oxide form controls the dissolution of metal ions into the solution from corresponding metal parts. The coating is carried out using a pulsed current or voltage.

USE - Electrocoating complex shaped workpieces, especially top surfaces and internal surfaces of printed circuit boards.

ADVANTAGE - Uniform coating thickness is achieved with uniform brightness and high elongation fracture strength.

ABSTRACTED-PUB-NO: EP 862665B

EQUIVALENT-ABSTRACTS:

Workpieces are electrolytically coated especially with Cu by connecting the workpiece as the cathode and using a non-consumable anode. The electrolyte solution contains ions of the coating metal, additives controlling the physical and mechanical properties of the coating and compounds of an electrochemical reversible redox system whose oxide form controls the dissolution of metal ions into the solution from corresponding metal parts. The coating is carried out using a pulsed current or voltage.

USE - Electrocoating complex shaped workpieces, especially top surfaces and internal surfaces of printed circuit boards.

ADVANTAGE - Uniform coating thickness is achieved with uniform brightness and

high elongation fracture strength.

US 6099711A

Workpieces are electrolytically coated especially with Cu by connecting the workpiece as the cathode and using a non-consumable anode. The electrolyte solution contains ions of the coating metal, additives controlling the physical and mechanical properties of the coating and compounds of an electrochemical reversible redox system whose oxide form controls the dissolution of metal ions into the solution from corresponding metal parts. The coating is carried out using a pulsed current or voltage.

USE - Electrocoating complex shaped workpieces, especially top surfaces and internal surfaces of printed circuit boards.

ADVANTAGE - Uniform coating thickness is achieved with uniform brightness and high elongation fracture strength.

CHOSEN-DRAWING: Dwg.0/0

TITLE-TERMS: ELECTROLYTIC COATING COPPER LAYER NON CONSUME ANODE PULSE CURRENT
VOLTAGE

DERWENT-CLASS: L03 M11 V04

CPI-CODES: L03-H04E3; M11-A03; M11-B05;

EPI-CODES: V04-R02B;

SECONDARY-ACC-NO:

CPI Secondary Accession Numbers: C1997-090944

Non-CPI Secondary Accession Numbers: N1997-233724